

学校编码: 10384

分类号_____密级 _____

学 号: 200336023

UDC_____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

银系无机抗菌剂及其抗菌陶瓷的研制

**Development of Silver-system Inorganic Antibacterial agents
and Ceramics**

苏炳煌

指导教师姓名: 熊 兆 贤 教授

专 业 名 称: 无 机 材 料 化 学

论文提交日期: 2 0 0 6 年 7 月

论文答辩日期: 2 0 0 6 年 7 月

学位授予日期: 2 0 0 6 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

本论文以化学共沉淀法制备的纳米羟基磷灰石、购买的商品人造沸石和活性氧化铝作为载体，分别采用液相法和固相法制备三种载银无机抗菌剂，并把三种抗菌剂用于制备抗菌陶瓷。对三种抗菌剂进行 X 射线衍射谱 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试分析，研究表明：载银纳米羟基磷灰石经 600℃ 热处理、载银铵改性沸石 1000℃ 热处理、载银活性氧化铝 1200℃ 热处理后，三种抗菌剂中的银都是以正一价离子和单质形态共同存在。

实验中对三种抗菌剂的抑菌性能进行测试，抑菌环实验表明：随着载银量的增加，载银纳米羟基磷灰石对大肠杆菌的抗菌性能提高，而载银铵改性沸石和载银活性氧化铝对同种细菌的抗菌性能无明显变化；载银纳米羟基磷灰石和载银铵改性沸石的抗菌有效使用温度范围在 1100℃ 以下，而载银活性氧化铝可在 1400℃ 甚至更高的温度下使用并保持良好的抗菌性能。实验中还三种载银抗菌剂分别加入陶瓷釉料中，采用一次烧成制成抗菌陶瓷，随后的抑菌率实验表明：当载银纳米羟基磷灰石抗菌剂和载银铵改性沸石抗菌剂添加量同为 5%（质量百分数）时，900℃ 烧结保温 15min，就可以得到釉面平整光滑的抗菌陶瓷，对大肠杆菌的抑菌率分别可达 99.9% 和 100%；而当载银活性氧化铝抗菌剂的添加量为 5%（质量百分数）时，1220℃ 烧结保温 30min，也可得到釉面平整光滑的抗菌陶瓷，其抑菌率可达 90% 左右。最后对三种抗菌剂制成的三种抗菌陶瓷的抗菌持久性进行酸碱条件测试，结果表明三种抗菌陶瓷都具有优良的耐久性。

本论文最后探讨三种抗菌剂的抗菌机理，认为载银铵改性沸石的抗菌机制是银离子接触反应和活性氧机理的协同作用，而载银纳米羟基磷灰石和载银活性氧化铝的抗菌作用是活性氧机理。

关键词：银系抗菌剂；铵改性沸石；抗菌陶瓷

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

In this thesis, three kinds of inorganic silver-carrying antibacterial agents were prepared via routes of solution ion exchange and solid reaction, with carriers of nano-hydroxyapatite, zeolite and γ -alumina, respectively. Meanwhile, nano-hydroxyapatite was synthesized by chemical co-precipitation process, zeolite was treated with ammonium before the ion-exchange with Ag^+ . After silver-carrying nano-hydroxyapatite was heat-treated at 873K, silver-carrying zeolite advanced with ammonium was at 1273K, and silver-carrying γ -alumina was at 1473K, it was found that the silver in three kinds of antibacterial agents existed with the forms of Ag^+ and Ag, as confirmed by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The former two kinds of antibacterial agents can be used up to 1373K, the latter agent still behaves nice antibacterial performance against *E.coli* when used even at 1673K.

Antibacterial ceramics were then prepared with the three kinds of agents. The antibacterial effectiveness was evaluated against *E.coli*. The results indicated that the bactericidal rate of antibacterial ceramics with antibacterial agent of 5wt% can reach 99.9% for the ceramics sintered at 1173K for 15min with silver-carrying nano-hydroxyapatite, 100% for the samples at 1173K for 15min containing silver-carrying zeolite advanced with ammonium, and about 90% for the ceramics at 1493K for 30min with silver-carrying γ -alumina. Moreover, the antibacterial effectiveness of the ceramics can not be weakened by acid and alkali. The antibacterial mechanism was also discussed for the three kinds of antibacterial agents in the final part of this thesis.

Keywords: Silver-carrying Antibacterial agents; Ammonium-advanced Zeolite; Antibacterial ceramics

摘 要	I
ABSTRACT	III
第一章 前 言	1
1.1 抗菌的概念	1
1.2 抗菌剂及抗菌材料	2
1.2.1 有机抗菌剂	3
1.2.2 无机抗菌剂	3
1.3 无机抗菌材料的抗菌机理	5
1.3.1 银系抗菌材料的抗菌机理	5
1.3.2 光触媒氧化分解机理	5
1.3.3 纳米表面效应	6
1.3.4 过氧化物的漂白机理	6
1.3.5 强氧化物的氧化分解机理	7
1.4 无机抗菌剂的应用	7
1.4.1 抗菌陶瓷	7
1.4.2 抗菌玻璃	8
1.4.3 抗菌纺织品	8
1.4.4 涂料	8
1.4.5 塑料制品	9
1.5 抗菌剂的制备方法	9
1.5.1 液相离子交换法	9
1.5.2 固相离子交换法	9
1.5.3 气相沉积法	10
1.6 国内外抗菌材料进展	10
1.6.1 国外抗菌材料及其应用技术的发展	10
1.6.2 我国抗菌材料产业的发展和应用情况	11
1.7 存在问题与发展趋势	13
1.7.1 存在问题	13
1.7.2 无机抗菌剂的发展趋势	13
1.8 本论文研究的内容	14
第二章 实验制备工艺及表征方法	15
2.1 制备工艺	15
2.1.1 原材料	15
2.1.2 仪器设备	16
2.1.3 实验步骤	16
2.1.3.1 载银纳米羟基磷灰石抗菌剂的制备	16

2.1.3.2 载银铵改性沸石抗菌剂的制备	17
2.1.3.3 载银活性氧化铝抗菌剂的制备	17
2.1.3.4 抗菌陶瓷的制备工艺	18
2.2 表征手段	19
2.2.1 X 射线衍射谱	19
2.2.2 红外光谱	19
2.2.3 X 射线光电子能谱	19
2.2.4 扫描电镜	19
2.2.5 EDS 能谱	19
2.2.6 抗菌性能测试	20
第三章 载银纳米羟基磷灰石抗菌剂表征结果及分析	23
3.1 X 射线衍射分析	23
3.2 粉体红外分析	24
3.3 微观形貌观察	25
3.4 EDS 能谱分析	27
3.5 X 射线光电子能谱分析	28
3.6 抗菌性能测试结果与分析	32
3.6.1 抑菌环测试	32
3.6.2 抑菌率测试	34
3.7 抗菌陶瓷的耐久性	37
3.8 本章小结	42
第四章 载银铵改性沸石抗菌剂表征结果与分析	43
4.1 X 射线衍射分析	43
4.2 扫描电镜观察	47
4.3 EDS 能谱分析	49
4.4 X 射线光电子能谱分析	51
4.5 抗菌性能测试结果与分析	54
4.5.1 抑菌环测试	54
4.5.2 抑菌率测试	57
4.6 抗菌陶瓷的耐久性	61
4.7 本章小结	65
第五章 载银活性氧化铝抗菌剂表征结果及分析	66
5.1 X 射线衍射分析	66
5.2 微观形貌观察	69
5.3 EDS 能谱分析	71
5.4 X 射线光电子能谱分析	72
5.5 抗菌性能测试结果与分析	74
5.5.1 抑菌环测试	74
5.5.2 抑菌率测试	76

5.6 抗菌陶瓷的耐久性.....	79
5.7 活性氧化铝的抗菌性能.....	83
5.8 本章小结.....	86
第六章 抗菌剂抗菌机理的探讨.....	87
6.1 引言.....	87
6.2 载银纳米羟基磷灰石抗菌机理的探讨	87
6.3 载银铵改性沸石抗菌机理的探讨.....	89
6.4 载银活性氧化铝抗菌机理的探讨.....	91
6.5 抗菌机理探讨.....	92
6.6 本章小结.....	92
结 论	94
参考文献	95
致 谢	98
发表论文情况	99

Contents

ABSTRACT	III
CHAPTER 1 PREFACE.....	1
1.1 Conception of Antibacterial	1
1.2 Antibacterial Agents and Materials	2
1.2.1 Organic Antibacterial Agents	3
1.2.2 Inorganic Antibacterial Agents	3
1.3 Antibacterial Mechanism of Inorganic Antibacterial Materials	5
1.3.1 Mechanism for Silver-system Antibacterial Materials	5
1.3.2 Photocatalytic Degradation Mechanism	5
1.3.3 Surface Effect of Nanoparticles	6
1.3.4 Bleaching Mechanism for Peroxide	6
1.3.5 Oxidation and Decomposition Mechanism for Superoxide	7
1.4 Application of Inorganic Antibacterial Agents.....	7
1.4.1 Antibacterial Ceramics	7
1.4.2 Antibacterial Glass	8
1.4.3 Antibacterial Textile	8
1.4.4 Antibacterial Dope.....	8
1.4.5 Antibacterial Plastic.....	9
1.5 Preparation Methods of Antibacterial Agents	9
1.5.1 Solution Ion Exchange	9
1.5.2 Solid Ion Exchange	9
1.5.3 Vapor Deposition.....	10
1.6 Progress of Antibacterial Materials	10
1.6.1 Progress of Oversea Antibacterial Materials.....	10
1.6.2 Progress of Domestic Antibacterial Materials.....	11
1.7 Problems and Trend of Antibacterial Materials	13
1.7.1 Problems of Antibacterial Materials.....	13
1.7.2 Trend of Antibacterial Materials	13
1.8 Contents of the Thesis.....	14
CHAPTER 2 PREPARATION AND CHARACTERIZATION.....	15
2.1 Preparation Process	15
2.1.1 Raw Material	15
2.1.2 Instrument.....	16
2.1.3 Experimental Process	16
2.1.3.1 Preparation of Silver-carrying Nano-hydroxyapatite	16
2.1.3.2 Preparation of Silver-carrying Ammonium-advanced Zeolite	17
2.1.3.3 Preparation of Silver-carrying γ -alumina	17

2.1.3.4 Preparation of Antibacterial Ceramics	18
2.2 Characterization Methods	19
2.2.1 X-ray Diffraction.....	19
2.2.2 Infrared Diffraction	19
2.2.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	19
2.2.4 Scanning Electronic Microscope.....	19
2.2.5 EDS Spectroscopy.....	19
2.2.6 Tests of Antibacterial Properties.....	20
 CHAPTER 3 RESULTS AND DISCUSSIONS OF SILVER-CARRYING	
 NANO-HYDROXYAPATITE	23
3.1 X-ray Diffraction Analysis	23
3.2 Infrared Diffraction Analysis.....	24
3.3 Observation of Microstructure.....	25
3.4 EDS Spectroscopy Analysis.....	27
3.5 X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis.....	28
3.6 Test Results and Analyses of Antibacterial Properties	32
3.6.1 Antibacterial Cycle Tests.....	32
3.6.2 Bactericidal Rate Tests	34
3.7 Durability of Antibacterial Ceramics.....	37
3.8 Summary	42
 CHAPTER 4 RESULTS AND ANALYSES OF SILVER-CARRYING	
 AMMONIUM-ADVANCED ZEOLITE	43
4.1 X-ray Diffraction Analysis	43
4.2 Observation of Microstructure.....	47
4.3 EDS Spectroscopy Analysis.....	49
4.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis.....	51
4.5 Test Results and Analyses of Antibacterial Properties	54
4.5.1 Antibacterial Cycle Tests.....	54
4.5.2 Bactericidal Rate Tests	57
4.6 Durability of Antibacterial Ceramics.....	61
4.7 Summary	65
 CHAPTER 5 RESULTS AND ANALYSES OF SILVER-CARRYING	
 ACTIVE ALUMINA	66
5.1 X-ray Diffraction Analysis	66
5.2 Observation of Microstructure.....	69
5.3 EDS Spectroscopy Analysis.....	71

5.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis.....	72
5.5 Test Results and Analyses of Antibacterial Properties	74
5.5.1 Antibacterial Cycle Tests.....	74
5.5.2 Bactericidal Rate Tests	76
5.6 Durability of Antibacterial Ceramics.....	79
5.7 Antibacterial Properties of Active Alumina.....	83
5.8 Summary	86
 CHAPTER 6 DISCUSSION OF ANTIBACTERIAL MECHANISM.....	 87
6.1 Introduction.....	87
6.2 Antibacterial Mechanism of Silver-carrying Nano-hydroxyapatite.....	87
6.3 Antibacterial Mechanism of Silver-carrying Ammonium-advanced Zeolite	89
6.4 Antibacterial Mechanism of Silver-carrying γ -alumina.....	91
6.5 Discussion of Antibacterial Mechanism.....	92
6.6 Summary	92
 CONCLUSIONS.....	 94
 REFERENCES	 95
 ACKNOWLEDGEMENTS.....	 98
 PUBLICATIONS.....	 99

第一章 前言

随着人们对环境微生物的研究和认识水平的不断提高,在利用微生物有益性的同时,也十分警惕其作为病原菌的危害性。据《WHO》报道,全世界 1995 年死亡 5200 万人,其中因细菌传染引起的死亡人数为 1700 万,约占 1/3。这些传染病包括霍乱、肺炎、痢疾、结核等。1996 年日本发生的病原性大肠杆菌 O-157 引起的全国范围内的食物中毒事件,曾一度引起全世界的恐慌。另外,微生物还会引起各种工业材料、化妆品、医药品等的分解、变质和腐败,从而使产品的寿命减短^[1]。在科技进步、社会发展和人民生活水平不断提高的今天,健康的生存环境日益成为人类的追求目标,环境保护问题也越来越受到重视,抗菌材料是环保材料的重要组成部分,因而开发和生产出与人民生活息息相关的、能控制和消灭有害细菌的制品,已成为当今科技领域内的重要研究课题之一^[2-4]。下文就抗菌的概念、抗菌剂及抗菌材料的相关情况进行概述。

1.1 抗菌的概念

所谓抗菌包括与微生物相关的灭菌、杀菌、固菌、卫生消毒等。其具体定义如下^[5]:

- 1、灭菌指杀灭或除去来自目的对象物的所有微生物,广义地含有杀菌、除菌。
- 2、杀菌意味着杀灭所有的微生物,与此相对应,杀菌仅只是杀微生物。
- 3、消毒指灭死对人畜有病原性作用的特定的微生物,而防止感染,但不意味着杀灭所有的微生物。
- 4、除菌通常指除去来自目的对象物中的微生物,有过滤除菌、沉降除菌、洗净除菌等。日本药物局将过滤除菌作为灭菌的一种。
- 5、制菌指阻碍或阻止微生物的繁殖。
- 6、防腐指防止由食品到药品、化妆品及其它各种材料因有害微生物侵害而产生劣化。
- 7、卫生消毒:杀灭食品厂中的病原性营养细胞,从而使其它微生物减少,即为卫生消毒。而“卫生”可解释为食品卫生、环境卫生的同义语。
- 8、防菌防霉:通常将阻止细菌的增殖、杀灭称为防菌,而将阻止真菌的增生、杀灭称为防霉。

抗菌作用大致可分为制菌和杀菌(见图 1)^[5]。表征化学药剂抗菌活性的参数如表 1.1 所列^[6]。

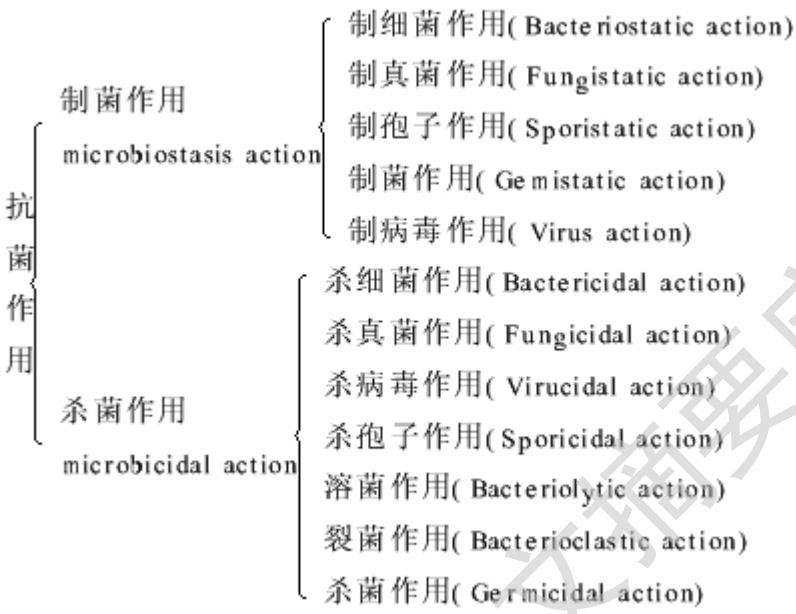


图 1 化学药剂的抗菌作用分类

表 1.1 化学药剂抗菌活性的表征

用语	定义
最小杀菌浓度 (Minimum lethal concentration)	MLC
最小发育阻止浓度 (Minimum inhibitory concentration)	MIC
最小杀细菌浓度 (Minimum bactericidal concentration)	MBC
最小杀孢子浓度 (Minimum sporicidal concentration)	MSC
最小杀真菌浓度 (Minimum fungicidal concentration)	MFC

1.2 抗菌剂及抗菌材料

抗菌剂是对细菌、霉菌等微生物高度敏感的化学成分，它能够通过物理作用或化学反应杀死附着在材料表面的微生物。抗菌材料是指经抗菌剂处理，具有抗菌性能的各种材料。抗菌剂按结构分类可分为有机抗菌剂和无机抗菌剂^[1]。

1.2.1 有机抗菌剂

有机抗菌剂包括天然有机抗菌剂和合成有机抗菌剂。

天然抗菌剂主要是从动植物中提炼精制而成的，例如山嵛、孟宗竹、薄荷、柠檬叶等的提取物，蟹和虾中提炼的壳聚糖等。壳聚糖是一种带正电荷的单体物质，具有良好的生物活性，与生物体能亲和相容，可对多种菌类表现出抗菌性^[7]。

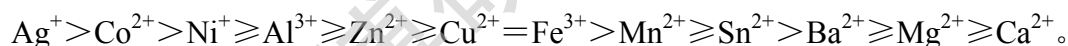
合成有机抗菌剂一般根据其化学分子结构可分成 20 余大类^[8]，像结构较为简单的醛基水溶液(如福尔马林)及结构较为复杂的异噻唑和咪唑类等。有机抗菌剂是通过化学反应破坏细胞膜，使蛋白质变性、代谢受阻，从而起到杀菌、防腐及防霉等作用。

1.2.2 无机抗菌剂

无机抗菌剂主要可分为重金属类、光催化类两大类。

1、重金属类抗菌剂 该类抗菌剂为 Au、Ag、Hg、Cu、Zn、Ba、Bi、Ta 等金属及其化合物，各种金属对人体的毒性有大小之别，杀菌效果也不同。高山正彦^[9]研究了一般金属离子对菌类的作用效果，实验结果表明

对细菌的静菌作用顺序为：



对霉菌的静菌作用顺序为：



杀菌作用顺序为：

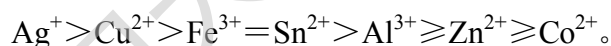


表 1.2 和表 1.3 为各种金属离子抑制发育的最小浓度^[10]。

从表 1.2 和表 1.3 中可知道，在各种金属离子中，银离子的杀菌能力最强，是一种广谱抗菌材料。银对各种致病菌（如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等）都具有极强的杀菌效果，据研究表明，只要有十万分之一（质量分数）的银，即可达到灭菌作用。据报道，水中含银离子为 0.05ppm 即可完全杀灭水中的大肠杆菌等常见细菌，还可杀灭乙肝病毒、白癣菌和黄曲霉等真菌^[11]。1893 年瑞士植物学家梅吉尔测出 0.01mg/L 的银可杀死藻类，并且通过大量测试，发现银是所有金属中杀菌能力最强。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库